

明細書

シランカップリング剤処理シリカ及びそれを含むゴム組成物

技術分野

本発明はシランカップリング剤処理シリカ及びそれを含むゴム組成物に関し、更に詳しくはシリカを配合するゴム組成物において、補強性を損なうことなく配合時のシランカップリング剤の関与する反応を抑制して、シリカの分散性を向上させ、耐摩耗性やウェットスキッド性能などを改良することができるシランカップリング剤（又は有機シラン化合物）表面処理シリカ及びそれを含むゴム組成物に関する。

背景技術

近年、乗用車タイヤ用トレッドコンパウンドではタイヤの低燃費化やウェットスキッド性能向上を図るためにシリカを配合することが主流となっている。このようなシリカ配合ゴム組成物には、補強性や加工性を改善する目的で、シリカと化学的に反応するアルコキシシリル基を分子内に有するシランカップリング剤、典型的にはデグサ社より市販の S i 6 9 が使用されている。しかしながら、このようなシリカ配合ゴム組成物は混合時などに、シランカップリング剤とシリカとの間の反応やシランカップリング剤を介したシリカとポリマーとの間の反応が伴うため、これらの反応によってアルコールが発生してポロシティー化を起したり、混合温度を制御しなければならない（例えば 140～165°C）、生産性を低下させてしまうという問題があった。このため、ゴム組成物にシランカップリング剤を添加するのではなく、シリカをシランカップリング剤で

前処理することが提案されている（例えば米国特許第 4 1 4 1 7 5 1 号、欧州特許出願公開第 1 7 7 6 7 4 号、特開昭 5 9 - 2 0 6 4 6 9 号公報、特開平 5 - 1 7 7 0 5 号公報、特開平 9 - 3 2 8 6 3 1 号公報、特開 2 0 0 2 - 3 6 5 2 号公報参照）。しかしながら、このような前処理シリカには、前処理に用いるシランカップリング剤の量を増やすと、シランカップリング剤同士の反応によりシリカが凝集し、ゴム組成物の粘度が上昇してしまうという問題が依然としてある。

ところで、氷雪路面でのスタッドレスタイヤの駆動性、制動性、操縦安定性などの氷上性能を確保するために、従来から、ゴム質改善という観点から、天然ゴムを含むゴム組成物にガラス転移温度が低いブタジエンゴムなどのポリマーを配合したり、軟化剤の配合量を増加させたり、シリカ系充填剤、短纖維、多孔質物質などの配合により低温でも硬化しにくいゴム質の改良が行われているが、耐摩耗性や操縦安定性などが低下するため、ゴムの低温特性の改良だけでは満足できるものではなかった。

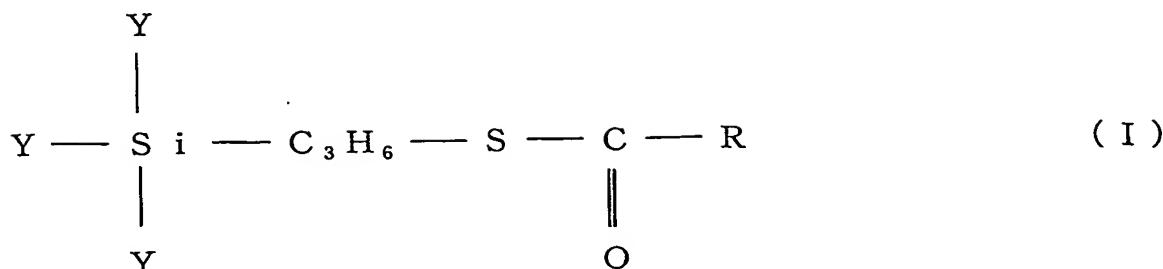
発明の開示

従って、本発明の目的は、前記したシランカップリング剤に起因するシリカ配合ゴム組成物の問題を回避して、加工性、シリカ分散性、耐摩耗性及びウェット制動性能などを改良したゴム組成物用の表面処理シリカ並びにそれを含むゴム組成物を提供することにある。

従って、本発明の別の目的は、天然ゴム (N R) / ポリブタジエンゴム (B R) 系におけるシリカ及びシランカップリング剤に起因する問題を回避して、加工性、耐摩耗性、耐老化性及び操縦安定性を損なうことなく、氷上摩擦力などの低温特性を改良したゴム組成

物を提供することにある。

本発明に従えば、式（I）：



（式中、Yは独立にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ又はアセトキシ基を示し、Rは直鎖、環式もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれるC₁～C₁₈の炭化水素基を示す）で表わされる少なくとも1種のシランカップリング剤Xで表面処理した表面処理シリカが提供される。

本発明に従えば、前記シランカップリング剤Xで表面処理した表面処理シリカの嵩密度保持率が50～150%である前記シランカップリング剤で表面処理したシリカが提供される。

本発明に従えば、更に、少なくとも1種のジエン系ゴムを含むゴム成分100重量部に前記シランカップリング剤Xで予め表面処理されたシリカ2～100重量部、特に20～100重量部を含んでなるゴム組成物が提供される。

本発明に従えば、更に、天然ゴム30～80重量部、ポリブタジエンゴム70～20重量部並びに前記式（I）で表される少なくとも1種のシランカップリング剤Xで表面処理されたシリカ2～30重量部を含んでなるスタッドレスタイヤ用ゴム組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、例えばシリカと反応性のトリアルコキシシリル基

を一端に有する3-オクタノイルチオプロピルトリアルコキシシランで表面前処理したシリカをゴム組成物中に配合することにより、補強性を損なうこと無く、シランカップリング剤同士の反応を抑制してシリカの分散性を向上させることができ、それによってゴム組成物のムーニー粘度を低く維持し、且つ、ムーニー粘度の混合温度依存性が小さいゴム組成物が得られることを見出し、更にそのゴム組成物を用いることにより、耐摩耗性、ウェットスキッド性能などに優れた空気入りタイヤが得られることを見出した。

本明細書中及び添付した請求の範囲中において使用する単数形(a, a n, t h e)は、文脈からそうでないことが明白な場合を除いては複数の対象を含むものと理解されたい。

本発明の第一の態様に係るゴム組成物に配合されるゴム成分としては、従来よりタイヤ用、その他として一般に使用されている任意のジエン系ゴム、例えば各種天然ゴム(NR)、各種ポリイソブレンゴム(IR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、各種アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)などをあげることができ、これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。本発明に係るゴム組成物において、前記ゴム成分が天然ゴム(NR)を好ましくは10重量%以上、更に好ましくは15~80重量%、そしてスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)を好ましくは20重量%以上、更に好ましくは20~85重量%、更に任意的な他のジエン系ゴムを必要に応じて配合することにより、動的弾性率E'等のゴム物性の温度依存性が小さくなり、広範囲な温度領域、特に低温領域におけるウェットスキッド性能が更に向上する。

本発明の第二の態様では、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランなどの前記シランカップリング剤Xで表面処理したシ

リカをN R / B R 系に配合することにより、耐摩耗性と氷上性能を両立させることに成功した。特に、耐摩耗性と、硬さの温度依存性が小さくあらゆる温度領域で優れた氷上性能を発揮し、混合時のポリマーの分子鎖切断が少なく老化による硬度変化が小さく、そしてムーニー粘度の低減との両立を可能とした。

本発明の第二の態様に係るゴム組成物に配合されるゴム成分としては、天然ゴム（N R）とポリブタジエンゴム（B R）とをN R / B R = 3 0 ~ 8 0 / 7 0 ~ 2 0 （重量部）、好ましくは4 0 ~ 7 0 / 6 0 ~ 3 0 （重量部）で用いる。この配合におけるN R の配合比が多過ぎると耐摩耗性や低温時の氷上摩擦力が低下するので好ましくなく、逆に少な過ぎるとゴムの強度が低下するので好ましくない。なお、天然ゴムとしては従来からゴム業界において使用されている任意の天然ゴムとすることができます、ポリブタジエンゴムも同様である。なお、天然ゴムやポリブタジエンゴムとしてはガラス転移温度が-5 5 °C以下のポリブタジエンゴムを使用するのが好ましい。

本発明において使用するシリカとしては従来よりタイヤ用などに使用されている任意のシリカ、例えば天然シリカ、合成シリカ、より具体的には沈降シリカ、乾式シリカ、湿式シリカとすることができます。本発明によれば、このシリカを前記式（I）で表わされるシランカップリング剤Xと均一に混合、表面処理して使用する。この表面処理はシリカと式（I）のシランカップリング剤Xのトリアルコキシリル基（-SiY₃）との反応等の化学的又は物理的結合によるものである。なお、シランカップリング剤は加水分解、縮合等の前処理を行ってからシリカに表面処理してもよい。またシリカとシランカップリング剤の反応を完結させるためにはシランカップリング剤を事前に加水分解、縮合させてからシリカと反応させる方法、加熱熟成する方法、触媒（例えば酸・アルカリ・スズ／アルミ

ニウムなどの有機金属触媒)などの反応加速剤を添加する方法なども使用できる。

本発明において使用するシランカップリング剤Xとしては、例えば3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-プロピオニルチオプロピルトリメトキシシランなどがあげられ、これらは公知の方法で合成することができる。具体的には特表2001-505225号公報(充填剤含有ゴム)に開示される方法を用い、相当するメルカプトシランと酸無水物又は酸クロライドの反応又は相当するメルカプトシランとチオエステルのエステル交換反応により得ることができる。なお、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランは日本ユニカ一株式会社よりNXTシランとして市販されている。

シリカ粒子は公知の方法、例えば乾式反応法や湿式反応法などを用いて表面処理することができる。乾式反応法は、ヘンシェルミキサーなどの高速攪拌可能な装置にシリカ粒子を仕込み、攪拌しながらシランカップリング剤X又はシランカップリング剤Xの加水分解液を添加する方法である。その添加方法としては、均一にシランカップリング剤Xを反応させることのできる方法が望ましく、公知の方法、例えば徐々に滴下する方法、霧状に噴霧する方法及び気体状のシランを導入する方法などを用いることができる。湿式反応法は、シリカ粒子をシランカップリング剤の溶液に分散させた状態で反応させ、必要に応じてその後乾燥させる方法である。使用する溶剤としては、水、アルコール又はそれらの混合物が好ましい。前記乾式反応法及び湿式反応法のいずれにおいても、シランカップリング剤とシリカ粒子表面の水酸基の反応性を高める公知の方法、例えば、後熱処理する方法、酸、アルカリ又は有機金属(例えば錫又はアルミニウムをベースとする有機金属)等の縮合触媒を使用する方法を用い

ることができる。

本発明においては、シランカップリング剤Xで表面処理してなるシリカの嵩密度保持率を好ましくは50～150%、更に好ましくは60～140%とするのがよい。ここで嵩密度保持率(%)とは下記式(II)から導かれる数値をいう。

$$\frac{(\text{表面処理後シリカの嵩密度} - \text{表面処理前シリカの嵩密度})}{\text{表面処理前シリカの嵩密度} \times \text{シランカップリング剤処理率}} \times 100 \quad (\text{II})$$

ここでシランカップリング剤処理率(%)とは、シリカ表面を処理するのに使用したシランカップリング剤の比率のことであり、式

:

(シランカップリング剤の重量／処理前のシリカの重量) × 100
から導かれる数値を意味する。

前記嵩密度保持率が少な過ぎると充分な表面処理量が得られないため所望の効果が得にくくなるおそれがあり、逆に多過ぎると表面処理が均一に行なわれず、ゴム中への分散性や加工性が十分でなくなるおそれがあるので好ましくない。なお、上記嵩密度の測定はJIS K 5101の方法に準拠して行ない、表面処理シリカから無作為にサンプリングした3点の試験サンプルで評価した。

本発明において使用するシランカップリング剤Xで表面処理されたシリカは、ゴム成分100重量部に対し、2～100重量部、好ましくは5～100重量部配合する。この配合量が少な過ぎるとウェットスキッド性能が低下するので好ましくなく、逆に多過ぎるとシリカの分散性が悪化し、耐摩耗性が低下するので好ましくない。本発明に従ったシリカとシランカップリング剤Xとのシランカップリング剤処理率については特に限定はないが、1～25%であるのが好ましく、4～25%であるのが更に好ましい。

本発明の前記第一の態様に係るゴム組成物においては、前記シランカップリング剤で処理されたシリカを、ゴム成分100重量部に対し、20～100重量部配合するのが好ましく、30～100重量部配合するのが更に好ましい。

本発明の前記第二の態様に係るゴム組成物においては、氷上摩擦力や耐摩耗性の観点から、前記シランカップリング剤で処理されたシリカを、ゴム成分100重量部に対し、2～30重量部配合するのが好ましく、5～25重量部配合するのが更に好ましい。

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどのその他の補強剤（フィラー）、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

標準例1、実施例1～5及び比較例1～4

サンプルの調製

表Iに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を3リットルの密閉型ミキサーで5分間混練し、165±5℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて以下に示す試験法で未加硫物性を評価した。結果は表Iに示す。

次に得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2$ cm の金型中で 160°C で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、以下に示す試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果は表 I に示す。

ゴム物性評価試験法

ムーニー粘度 (ML₁₊₄) : JIS K-6300 に準拠して、 130°C 、 160°C 及び 180°C で混合したものについて測定。

ペイン効果：周波数 20 Hz、初期歪 10%、振幅 0.08~1.0 % の条件で E' 及び E'' を測定し、cole-cole プロットより E'(O) 及び E'(∞) を求め、E'(O) - E'(∞) を計算した。E'(O) - E'(∞) の値が小さいほどフィラーの分散性が優れていることを示す。

耐摩耗性：ランボーン摩耗試験機を用いて、温度 23°C / スリップ率 50 % の条件で摩耗損失体積を測定した。表 I では標準例 1 を、そして後の表 II では標準例 2 を、100 として指数表示した。この数値が大きいほど耐摩耗性に優れていることを示す。

M300/M100 : JIS K-6251 に従って、300 % モジュラス (M300) と 100 % モジュラス (M100) を測定。なお M300/M100 の値が大きいほど補強性に優れていることを示す。

ウェットスキッド性能：周波数 20 Hz、初期歪 10%、振幅 ±2 % の条件で 0°C の tan δ を測定した。このときの tan δ (0°C) の値はウェットスキッド抵抗性に相関し、その数値の大きい方がウェットスキッド抵抗に優れることを示す。

表1

配合(重量部)	標準例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
SBR	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シリカ	70	70	70	70	70	—	—	—	—	—
A1289	5.6	—	5.6	—	7.7	—	—	—	—	—
A1589	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1289処理シリカ(8%*1)(75~82%*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1589処理シリカ(8%*1)(85~90%*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(5%*2)(95~99%*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(11%*2)(96~98%*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(20%*2)(75~82%*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(2%*2)(95~98%*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(30%*2)(90~105%*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	91
CB	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
6C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
RD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
重鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CZ	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
DPG	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
物理性能値										
ムーニー粘度(130°C*3)	100	103	110	90	91	80	75	65	60	85
ムーニー粘度(160°C*3)	100	105	105	87	85	85	80	74	70	86
ムーニー粘度(180°C*3)	100	92	90	98	94	88	83	75	73	89
ペイン効果(160°C*3)	100	84	81	106	84	75	60	51	65	83
耐摩耗性(160°C*3)	100	90	100	101	94	110	120	140	130	115
M300/M100(160°C*3)	100	95	94	100	90	100	100	103	101	101
ウェットスキンド性能(160°C*3)	100	95	98	105	97	105	110	115	112	107

*1 : A-1289又はA-1589によるシランカップリング剤処理率

*2 : NXTシランによるシランカップリング剤処理率

*3 : シランカッパークシランカッパーク前処理シリカの混合温度

*4 : 塩密度保持率

表 I 脚注

S B R : 日本ゼオン（株）製 N i p o l 1 5 0 2

B R : 日本ゼオン（株）製 N i p o l B R 1 2 2 0

シリカ : 日本シリカ工業（株）製 ニップシール A Q

A - 1 2 8 9 : 日本ユニカー（株）製 ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン

A - 1 5 8 9 : 日本ユニカー（株）製 ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルファン

N X T : 日本ユニカー（株）製 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（N X T シラン）

A - 1 2 8 9 表面処理シリカ及びA - 1 5 8 9 表面処理シリカ : 日本ユニカー製 N U C A - 1 2 8 9 シラン又は N U C A - 1 5 8 9 をヘンシェルミキサーにて攪拌中の N i p s i l A Q （日本シリカ工業）中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を 150°C にセットした防爆炉中で 1 時間乾燥して得た。

N X T 処理シリカ : 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（N X T シラン）をヘンシェルミキサーにて攪拌中の N i p s i l A Q （日本シリカ工業）中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を 150°C にセットした防爆炉中で 1 時間乾燥して得た。なお、嵩密度保持率は前述のようにして求め、結果は表 I に示した。

C B : 昭和キャボット（株）製 ショウブラック N 3 3 9

6 C : F L E X S Y S （株）製 S A N T O F L E X 6 P P D

R D : 大内新興化学工業（株）製 ノクラック 2 2 4

亜鉛華 : 東邦亜鉛（株）製 銀嶺 R

ステアリン酸 : 日本油脂（株）製 ビーズステアリン酸 Y R

オイル：（株）ジャパンエナジー製プロセス X-140

C Z : 大内新興化学工業（株）製ノクセラー C Z - G

D P G : 住友化学工業（株）製ソクシノール D - G

硫黄：（株）軽井沢製錬所製油処理イオウ（油分5%）

表Iの結果から明きらかに、実施例1～5では、標準例に比べてムーニー粘度の低下が大きく、その混合温度依存性も小さく、更に耐摩耗性、M300/M100（補強性）、ウェット制動性能も良好であり、ペイン効果も低下した。これに対し、比較例1～2ではA-1589及び3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランを液体投入したために、A-1289配合よりも粘度が高い。しかしながら、180℃混合では粘度が低下した。これはカッティング剤含有硫黄量が少ないため、ゴム焼けが起らないためと思われる。更に比較例3及び4では、A-1289及びA-1589を前処理したシリカを配合したため、液体投入よりも粘度低下が大きく、比較例1及び2に比して、耐摩耗性、M300/M100（補強性）、ウェットスキッド性能も向上した。

標準例2、実施例6～7及び比較例5

サンプルの調製

表IIに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を3リットルの密閉型ミキサーで5分間混練し、165±5℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて前述の試験法で未加硫物性を評価した。結果は表I Iに示す。

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で30分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、前述の試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果を表I Iに示す。

表 II

	標準例 2	比較例 5	実施例 6	実施例 7
<u>配合（重量部）</u>				
S B R * ¹	8 0	8 0	8 0	8 0
B R * ¹	2 0	2 0	2 0	2 0
シリカ* ¹	7 0	7 0	7 0	7 0
C B * ¹	1 0	1 0	1 0	1 0
6 C * ¹	2	2	2	2
R D * ¹	2	2	2	2
亜鉛華* ¹	2	2	2	2
ステアリン酸* ¹	1	1	1	1
オイル* ¹	1 0	1 0	1 0	1 0
C Z * ¹	2 . 2	2 . 2	2 . 2	2 . 2
D P G * ¹	0 . 2	0 . 2	0 . 2	0 . 2
硫黄* ¹	1 . 6	1 . 6	1 . 6	1 . 6
A - 1 2 8 9 * ¹	—	処理法 2	—	—
N X T * ¹	処理法 1	—	処理法 2	処理法 3
嵩密度保持率 (%)	2 3 . 5 ~ 1 7 0	7 5 ~ 8 2	9 5 ~ 9 8	9 6 ~ 9 9
<u>物性評価</u>				
ムーニー粘度 (130°C) * ¹	1 0 0	9 5	6 8	6 6
ムーニー粘度 (160°C) * ¹	1 0 0	8 5	7 3	7 1
ムーニー粘度 (180°C) * ¹	1 0 0	1 0 3	7 9	7 5
ペイン効果* ¹	1 0 0	1 0 6	5 1	4 8
耐摩耗性* ¹	1 0 0	1 0 3	1 4 3	1 4 4
M 3 0 0 / M 1 0 0 * ¹	1 0 0	1 0 0	1 0 3	1 0 4
ウェットスキッド性能* ¹	1 0 0	1 0 4	1 1 4	1 1 5

表 II 脚注

* 1 : 表 I 脚注参照

標準例 2 : N i p s i l A Q (日本シリカ工業) 3 0 0 g をステンレス製ボウルにとり、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン 3 0 g を加えて、ステンレス製スパチュラを用いて 5 分間攪拌することにより処理シリカを調製した後、嵩密度保持率を測定した。まず、処理シリカから無作為に選んだ各 2 0 g 、3 点の試験

サンプルを採取した。第一サンプルを0.50mmのふるいを通して分散落下させ、30.0mlのステンレス製シリンドラに受け取った。シリンドラに落下したシリカが山盛りになったところで直線状へらですり切り、シリンドラ内の重量を測定したところ7.369gであった。下記式により嵩密度を求めた。

嵩密度 $0.24563 \text{ (g/ml)} = 7.369 \text{ (g)} / 30 \text{ (ml)}$
）今回処理に使用したシリカの嵩密度は0.240g/mlであったので嵩密度保持率は下記の式で求めた。

$$(0.24563 - 0.240) / (0.240 \times 0.10) \times 100 = 23.5 \text{ (%)}$$

同様にして残りのサンプルの測定を行ったところ170%、50.8%であり、嵩密度保持率範囲が23.5%～170%であることが確認された。（処理法1）

比較例5：日本ユニカー製NUCA-1289シラン30gをヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ（日本シリカ工業）300g中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を調製した。このシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を150°Cに設定した防爆炉中で1時間乾燥した。標準例2と同様の方法で嵩密度保持率の範囲を測定し、75～82%であることが確認された。（処理法2）

実施例6：3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（NXTシラン）30gをヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ（日本シリカ工業）300g中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を150°Cに設定した防爆炉中で1時間乾燥した。標準例2と同様の方法で嵩密度保持率の範囲を測定し、95～98%であることが確認された。（処理法2）

実施例 7：実施例 6においてシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を防爆炉中で乾燥しなかった以外は実施例 6と同様に処理した。標準例 2と同様の方法で嵩密度保持率の範囲を測定し、96～99%であることが確認された。（処理法 3）

標準例 3、実施例 8～12 及び比較例 6～9

サンプルの調製

表IIIに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を3リットルの密閉型ミキサーで5分間混練し、165±5°Cに達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて前述の試験法で未加硫物性を評価した。結果は表IIIに示す。

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で160°Cで30分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、△E'（E'の温度依存性）及び低温ウェットスキッド性能を除き、前述の試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果を表IIIに示す。

表III

配合(重量部)	標準例3	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
SBR ^{*2}	80	80	80	80	80	80	80	80	80
NR ^{*3}	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シリカ ^{*1}	70	70	70	—	—	—	—	—	—
A1289 ^{*1}	5.6	—	—	—	—	—	—	—	—
A1589 ^{*1}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT ^{*1}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1289処理シリカ(8% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1589処理シリカ(8% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(5% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(11% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(20% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(2% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(30% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CB ¹	10	10	10	10	10	10	10	10	10
6C ¹	2	2	2	2	2	2	2	2	2
RD ^{*1}	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華 ^{*1}	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸 ^{*1}	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル ^{*1}	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CZ ^{*1}	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
DPG ^{*1}	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸 ^{*1}	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
<u>物理評価</u>									
ムーニー粘度(130°C)	100	103	110	90	91	80	75	65	60
ムーニー粘度(160°C)	100	105	105	87	85	85	80	74	70
ムーニー粘度(180°C)	100	92	90	98	94	88	83	75	73
ペイン効果(160°C ^{*3})	100	84	81	106	84	75	65	60	70
耐摩耗性(160°C ^{*3})	100	90	100	101	94	105	115	130	120
△E'	100	92	75	95	73	70	67	65	73
低温ウェットスキッド性能	100	95	98	105	97	105	110	115	112

(注) 上記処理シリカの嵩密度保持率の値も表I参照。

表III脚注

* 1 : 表 I 脚注参照

* 2 : 日本ゼオン(株) 製 N i p o l 1 5 0 2

* 3 : 天然ゴム (T S R 2 0)

△E' : -20°C 及び 20°C における E' (動的弾性率) の差を標準例 3 (表 III) 又は標準例 4 (表 IV) の値を 100 として指数表示した。この値が小さいほど E' の温度依存性が小さいことを示す。

低温ウェットスキッド性能: ブリティッシュスタンダードポータブルスキッドスター (スタンレイ・ロンドン社製) を用いて、湿潤路面 (水温 8°C) の条件下で測定し、標準例 3 を 100 として指数表示した。数値は大きいほど低温ウェットスキッド性能に優れることを表す。

標準例 4、実施例 1 3 ~ 1 4 及び比較例 1 0サンプルの調製

表 IV に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 3 リットルの密閉型ミキサーで 5 分間混練し、165 ± 5°C に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて前述の試験法で未加硫物性を評価した。結果は表 IV に示す。

次に得られたゴム組成物を 15 × 15 × 0.2 cm の金型中で 160°C で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、前述の試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果を表 IV に示す。

表 IV

	標準例 4	比較例 1 0	実施例 1 3	実施例 1 4
<u>配合（重量部）</u>				
S B R *2	8 0	8 0	8 0	8 0
N R *3	2 0	2 0	2 0	2 0
シリカ*1	7 0	7 0	7 0	7 0
C B *1	1 0	1 0	1 0	1 0
6 C *1	2	2	2	2
R D *1	2	2	2	2
亜鉛華*1	2	2	2	2
ステアリン酸*1	1	1	1	1
オイル*1	1 0	1 0	1 0	1 0
C Z *1	2 . 2	2 . 2	2 . 2	2 . 2
D P G *1	0 . 2	0 . 2	0 . 2	0 . 2
硫黄*1	1 . 6	1 . 6	1 . 6	1 . 6
A - 1 2 8 9 *1	—	処理法 2	—	—
N X T *1	処理法 1	—	処理法 2	処理法 3
嵩密度保持率 (%)	3 8 ~ 1 6 0	7 8 ~ 8 4	9 6 ~ 9 8	9 7 ~ 9 9
<u>物性評価</u>				
ムーニー粘度 (130°C)	1 0 0	9 0	6 5	6 4
ムーニー粘度 (160°C)	1 0 0	8 7	7 4	7 2
ムーニー粘度 (180°C)	1 0 0	9 8	7 5	7 4
ペイン効果	1 0 0	1 0 6	6 0	5 9
耐摩耗性	1 0 0	1 0 1	1 3 0	1 3 0
△E'	1 0 0	9 0	6 7	6 6
低温ウェットスキッド性能	1 0 0	1 0 4	1 1 5	1 1 6

表 IV脚注

* 1 : 表 I 脚注参照

* 2 : 日本ゼオン(株) 製 N i p o l 1 5 0 2

* 3 : 天然ゴム (T S R 2 0)

* 4 : 表 II 脚注参照

標準例 4 : N i p s i l A Q (日本シリカ工業) 3 0 0 g をステン

レス製ボウルにとり、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（NXTシラン）30gを加えて、ステンレス製スパチュラを用いて5分間攪拌して、一部をソックスレー抽出法、元素分析法により分析した。標準例2と同様の方法で嵩密度保持率の範囲を測定し、38～160%であることが確認された。（処理法1）

比較例10：日本ユニカ一製NUC A-1289シラン30gをヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ（日本シリカ工業）300g中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を調製した。このシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を150℃にセットした防爆炉中で1時間乾燥した。標準例2と同様の方法で嵩密度保持率の範囲を測定し、78～84%であることが確認された。（処理法2）

実施例13：3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（NXTシラン）30gをヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ（日本シリカ工業）300g中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を調製した。このシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を150℃にセットした防爆炉中で1時間乾燥した。標準例2と同様の方法で嵩密度保持率の範囲を測定し、96～98%であることが確認された。（処理法2）

実施例14：防爆炉中での乾燥を行わなかった以外は実施例13と同様にして処理した。標準例2と同様の方法で嵩密度保持率の範囲を測定し、97～99%であることが確認された。（処理法3）

前述の如く、従来技術では、シリカ含有ゴム組成物にはシランカップリング剤として、典型的には、ビス-3-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド（A-1289）が使用されているが、この化合物はシリカとの反応サイトであるトリエトキシシリル基を2個有するため、処理濃度を増大させるとシランカップリング剤

同士の反応が起こってシリカが凝集して粘度が上昇する。また、トリメトキシシリル基を1個、硫黄原子を1個有するγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが処理材料として使用することが可能であるが、メルカプト基が活性なため、混合中にヤケを生じ、粘度上昇をもたらす。これに対し、本発明に従って、シリカを3-オクタノイルチオ-プロピルトリアルコキシシランで、好ましくはシランカップリング剤処理率の4～25%で処理したシリカを配合することによりゴム組成物のムーニー粘度を低く維持することができる。また、従来のシランカップリング剤(A-1289)処理シリカ配合では、ムーニー粘度を低く維持するために140～165°Cで混合する必要があり、そのためにシランカップリング剤に含まれる硫黄によるゴム焼けや分子切断により発生したポリマーラジカル同士が反応してゲル化が起るのに対し、本発明に従って3-オクタノイルチオ-プロピルトリアルコキシシランで前処理したシリカを配合したゴム組成物はムーニー粘度の混合温度依存性が非常に小さく、混合によるムーニー粘度のバラツキが小さくなると共に120～130°C程度の温度で混合できるため、シランカップリング剤に含まれる硫黄によるゴム焼けや分子切断により発生したポリマーラジカル同士の反応が起らず、過剰なゲル生成を抑制できる。また、通常のモノ又はジースルフィド型のシランカップリング剤を使用した場合には、テトラスルフィド型のA-1289を使用した場合に比較してゴムの補強性は低下するが、本発明の3-オクタノイルチオ-プロピルトリアルコキシシランで前処理したシリカを配合した系ではA-1289と同等以上の補強性を有する。

標準例5、実施例15～19及び比較例11～14

サンプルの調製

表Vに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を3リッ

トルの密閉型ミキサーで5分間混練し、145±5°Cに達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて以下に示す試験法で未加硫物性を評価した。結果は表Vに示す。

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で160°Cで30分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、以下に示す試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果は表Vに示す。

ゴム物性評価試験法

ムーニー粘度 (ML₁₊₄) : JIS K-6300に準拠して、120°C及び135°Cで混合したものについて測定。

耐摩耗性：ランボーン摩耗試験機を用いて、温度23°C／スリップ率50%の条件で摩耗損失体積を測定した。得られた結果は標準例5の値を、100として指数表示した。この数値が大きいほど耐摩耗性に優れていることを示す。

△E' (-50°C～0°Cの変化量) : JIS K-6394に準拠して-50°Cと0°のE'（貯蔵弾性率）を周波数20Hz／初期歪10%／歪振幅2%／の条件で測定した。-50°Cと0°CのE'の差が小さいものほどE'温度依存性が小さいことを表す。

老化による硬さ変化：老化(80°C×96時間)前後の硬さ (JIS K-6200に準拠して80°Cで測定)を測定し、その比(老化後/老化前)の値を標準例5の値を100として指数表示した。この値が小さいほど老化による硬度変化が小さいことを表す。

氷上摩擦力：インサイドドラム型氷上摩擦試験機により氷上摩擦係数を測定した。測定温度は-1.5°C及び-5°Cで結果は標準例5の値を100として指数表示した。この数字が大きいほど氷上摩擦力が高いことを示す。

表V

配合(重量部)	標準例5	比較例				実施例					
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
NR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカ	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1289	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1589	—	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1289処理シリカ(8%*1)(75~82%*3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1589処理シリカ(8%*1)(85~90%*3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(5%*2)(95~99%*3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(11%*2)(96~98%*3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(20%*2)(75~82%*3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(2%*2)(95~98%*3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(30%*2)(90~105%*3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CB	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
6C 亜鉛 ステアリン酸 オイル	2 3 1 30 1.5 2.0										
CZ 硫酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
物理評価											
ムーニー粘度(120°C)	100	103	110	90	91	80	75	65	60	85	
ムーニー粘度(135°C)	100	105	105	87	85	85	80	74	70	90	
耐摩擦性	100	87	97	98	91	102	112	127	117	110	
△E' (-50°C~0°Cの変化量)	100	92	87	94	95	87	86	83	80	81	
老化による硬さ変化(80°C×96hr)	100	96	97	100	100	97	96	90	89	97	
水上摩擦力(-1.5°C)	100	93	98	103	95	105	110	115	112	103	
水上摩擦力(-5°C)	100	95	101	105	97	115	122	135	129	108	

*1: A-1289又はA-1589によるシランカップリング剤処理率

*2: NXTによるシランカップリング剤処理率

*3: 高密度保持率

表V脚注

N R : 天然ゴム (T S R 2 0)

B R : 日本ゼオン (株) 製 N i p o l B R 1 2 2 0

シリカ : 日本シリカ工業 (株) 製 ニップシール A Q

A - 1 2 8 9 : 日本ユニカー (株) 製 ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルファン

A - 1 5 8 9 : 日本ユニカー (株) 製 ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ジスルファン

N X T : 日本ユニカー (株) 製 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン (N X T シラン)

A - 1 2 8 9 表面処理シリカ及びA - 1 5 8 9 表面処理シリカ : 日本ユニカー製 N U C A - 1 2 8 9 シラン又は N U C A - 1 5 8 9 をヘンシェルミキサーにて攪拌中の N i p s i l A Q (日本シリカ工業) 中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を 150°C にセットした防爆炉中で 1 時間乾燥して得た。

N X T 処理シリカ : 上記 N X T をヘンシェルミキサーにて攪拌中の N i p s i l A Q (日本シリカ工業) 中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を 150°C にセットした防爆炉中で 1 時間乾燥して得た。なお、かさ密度保持率は前述のようにして求め、結果は表 V に示した。

C B : 昭和キャボット (株) 製 ショウプラック N 3 3 9

6 C : F L E X S Y S 製 S A N T O F L E X 6 P P D

亜鉛華 : 東邦亜鉛 (株) 製 銀嶺 R

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製 ビーズステアリン酸 Y R

オイル : (株) ジャパンエナジー 製 プロセス X - 1 4 0

C Z : 大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー C Z - G

硫黄：（株）軽井沢製錬所製油処理イオウ（油分5%）

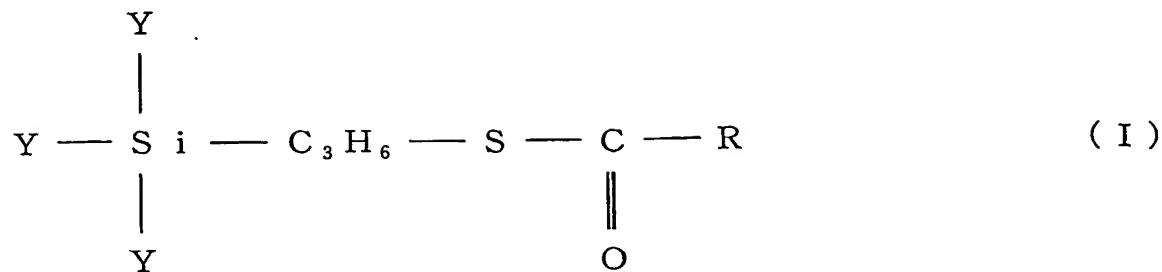
表Vの結果から明きらかに、実施例15～19では、標準例5に比べてムーニー粘度の低下が大きく、耐摩耗性、△E'、老化による硬さ変化及び氷上摩擦力が改良されている。これに対し、比較例11及び12ではA-1589及び3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（NXTシラン）を液体投入したために、A-1289配合よりもムーニー粘度が高い。比較例13及び14では、A-1289及びA-1589と反応させたシリカを配合したため、A-1289及びA-1589単独投入よりも粘度低下が大きく、比較例11及び12に比して、耐摩耗性、や氷上摩擦力も向上しているが、それでもなお実施例15～19のレベルには達していない。

産業上の利用可能性

以上の通り、本発明に従ったシリカ配合ゴム組成物は、補強性を損なうことなく、耐摩耗性やウェットスキッド性能などを改良することができる。例えば乗用車用トレッドゴム、特に、使用温度域の低い市場に対応した乗用車用トレッドゴムなどに使用するのに好適である。更に本発明の第二の態様に従ったゴム組成物は、加工性に優れ、かつ、低温時（-50°C～0°C）のE'（貯蔵弾性率）の温度依存性が小さく、氷上摩擦力や耐摩耗性、さらには老化による硬度変化が小さくなるのでスタッドレスタイヤ用のゴム組成物として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 式 (I) :



(式中、Yは独立にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ又はアセトキシ基を示し、Rは直鎖、環式もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれるC₁～C₁₈の炭化水素基を示す)で表わされる少なくとも1種のシランカップリング剤Xで表面処理された表面処理シリカ。

2. 前記シランカップリング剤Xで表面処理されたシリカの嵩密度保持率が50～150%である請求の範囲第1項に記載の表面処理シリカ。

3. 前記シリカのシランカップリング剤Xによる表面処理量が
 $1 \leqq (\text{シランカップリング剤Xの重量} / \text{処理前のシリカの重量}) \times 100 \leqq 25$

の関係を満たす請求の範囲第1項又は第2項に記載の表面処理シリカ。

4. 少なくとも1種のジエン系ゴムを含むゴム成分100重量部並びに請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のシランカップリング剤Xで予め表面処理された表面処理シリカ2～100重量部を含んでなるゴム組成物。

5. 前記表面処理シリカの配合量が20～100重量部である請

求の範囲第4項に記載のゴム組成物。

6. 前記ゴム成分が天然ゴム10重量%以上及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴム20重量%以上を含む請求の範囲第5項に記載のゴム組成物。

7. 天然ゴム30～80重量部及びポリブタジエンゴム70～20重量部を含むジェン系ゴム100重量部並びに請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の表面処理されたシリカ2～30重量部を含んでなるスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

8. ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が-55°C以下である請求の範囲第7項に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/017530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B33/18, C08L9/00, C08K9/06, C09C1/30, C09C3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-505225 A (CK Witco Corp.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claim 18; page 30, line 25 to page 31, line 1; page 35, lines 13 to 16; page 36, lines 13 to 17; page 36, lines 23 to 27; page 41, lines 2 to 5; examples 5, 6, 9 & EP 958298 A1 & US 6127468 A	1-8
A	JP 2003-64221 A (Degssa AG.), 05 March, 2003 (05.03.03), Claims 1, 22, 27, 30, 32 & EP 1256604 A2 & US 2003/83516 A1	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2005 (17.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C01B33/18, C08L9/00, C08K9/06, C09C1/30, C09C3/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-505225 A (シーケイ・ウイトコ・コーポレーション) 2001.04.17, 請求項18, 第30頁第25行-第31頁第1行, 第35頁第13行-第16行, 第36頁第13行-第17行, 第36頁第23行-第27行, 第41頁第2行-第5行, 実施例5, 実施例6, 実施例9 &EP 958298 A1 &US 6127468 A	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17.02.2005	国際調査報告の発送日 08.3.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子	4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) : 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2003-64221 A(デグサ アクチエングゼルシャフト) 2003.03.05, 請求項1, 請求項22, 請求項27, 請求項30, 請求項32 &EP 1256604 A2 &US 2003/83516 A1	1-8